

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年12月24日 (24.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/106519 A1

(51) 国際特許分類7: C08F 220/22, D21H 19/20, 21/16 (74) 代理人: 河宮 治, 外 (KAWAMIYA,Osamu et al.); 〒540-0001 大阪府 大阪市 中央区城見1丁目3番7号 IMPビル青山特許事務所 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/07464 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) 国際出願日: 2003年6月12日 (12.06.2003) (84) 指定国 (広域): ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-173040 2002年6月13日 (13.06.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府 大阪市 北区中崎西2丁目4番12号梅田センタービル Osaka (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山口 史彦 (YAMAGUCHI,Fumihiko) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 石川 雅彦 (ISHIKAWA,Masahiko) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COPOLYMER, PAPER-TREATING AGENT, AND PROCESSED PAPER

A1

(54) 発明の名称: 共重合体、紙用処理剤および加工紙

WO 03/106519

(57) **Abstract:** A paper-treating agent which comprises a copolymer comprising, as essential components, units derived from a (meth)acrylate having a polyfluoroalkyl group, units derived from a pyrrolidone monomer, nitrogen-containing units, e.g., $-\left[CH_2C(CH_3)[COOCH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_3Cl^-]\right]_n$, and units containing an anionic functional group, e.g., $-\left[CH_2C(CH_3)COOH\right]_n$. The paper-treating agent has a low viscosity and is less apt to suffer a decrease in performance even when used in combination with a cationic paper-strengthening agent.

(57) 要約: ポリフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレートからの重合単位、ピロリドンモノマーからの重合単位、 $-\left[CH_2C(CH_3)[COOCH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_3Cl^-]\right]_n$ 等の含窒素重合単位、ならびに $-\left[CH_2C(CH_3)COOH\right]_n$ 等のアニオン性官能基含有重合単位を必須とする共重合体を含む紙用処理剤は、粘度が低く、カチオン性紙力剤を併用しても性能の低下の少ない。

明細書

共重合体、紙用処理剤および加工紙

5 発明の分野

本発明は、新規共重合体、該共重合体を含んでなる紙用処理剤、および該紙用処理剤で処理された紙に関する。

関連技術

10 従来、紙用の耐水耐油加工剤としては、

(1) ポリフルオロアルキル基（以下、R_f基と記す。）を有するリン酸エステル化合物を必須成分とする加工剤（特開昭64-6196号公報、特開平3-123786号公報）、

15 (2) R_f基を有するアクリレートと塩化ビニリデンの共重合体（特開昭55-69677号公報、特開昭51-133511号公報、特公昭53-22547号公報）を必須成分とする加工剤、

(3) R_f基を有するアクリレートとジメチルアミノアルキルメタクリレートと酢酸ビニルの共重合体（特開平7-206942号公報）を必須成分とする加工剤

20 が提案されている。

加工剤のR_f基を有するリン酸エステル化合物（1）は、水溶性化合物であるため、紙に対して撥水性を付与できないという問題があった。さらに、サイズ剤が共存する場合には撥油性が著しく低下するという問題があった。

25 紙の一般的な耐油加工に、原紙に加工剤を含浸またはコーティングする外添加工法がある。外添加工法においては、サイズプレスや各種のコーティングが用いられ、乾燥は80～100°Cで数秒～数十秒の短時間で行われる。この外添加工法に加工剤を用いる場合には、低温、短時間の乾燥で、高い耐水耐油性を付与する加工剤を選択する必要がある。

加工剤（2）は水で希釈して紙に外添する場合に、高速での浸漬、絞り、循環

等を行うと、加工剤の安定性が乏しくなり、加工剤中にスカムが発生する、ロール汚れが発生する、紙への吸着不足が発生する等の欠点があり、充分な性能を紙に付与できないという問題があった。

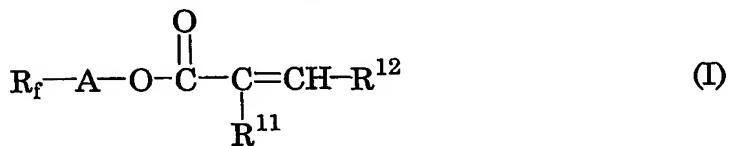
5 加工剤（3）は、紙力剤やサイズ剤などのカチオン性の薬剤を併用したときに充分な性能を紙に付与できないという問題があった。

発明の概要

本発明者らは、特定の重合単位を含む共重合体を必須成分とする紙用処理剤で紙を処理することにより、カチオン性の薬剤（例えば、紙力増強剤）を併用しても充分な性能を紙に付与できること、および該紙用処理剤は、粘度が低く取り扱い性に優れていることを見いだした。

すなわち本発明の主題は、

（a）50～92重量%の一般式：



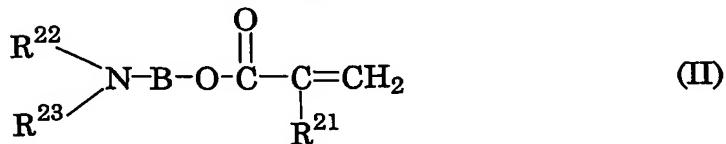
[式中、 R_f は、1～21個の炭素原子、好ましくは4～16個の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖のフルオロアルキル基を表し、

A は、 A 基の隣の酸素原子と結合する炭素原子を有しており、必要に応じて少なくとも1つの酸素、硫黄および／または窒素原子を含むことができる二価の有機基を表し、

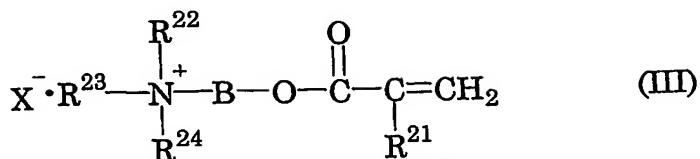
20 R^{11} および R^{12} のうち一つは水素原子、他方は水素原子または1～4個の炭素原子を含むアルキル基を表す。]

で示される少なくとも1種の含フッ素モノマーと、

（b）1～25重量%の一般式：



および／または

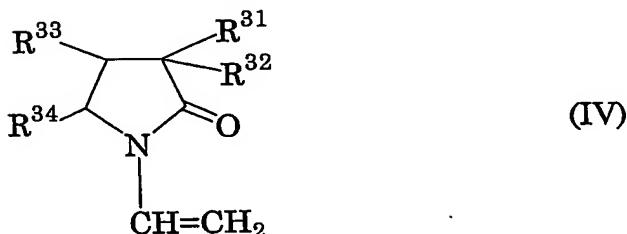


[式中、Bは、1～4個の炭素原子を含む直鎖または分岐アルキレン基を表し、R²¹は、水素原子または1～4個の炭素原子を含むアルキル基を表し、R²²、R²³およびR²⁴は、同じかまたは異なっており、水素原子、1～18個の炭素原子を含む直鎖または分岐アルキル基、またはヒドロキシエチル基またはベンジル基であるか、またはR²²およびR²³は、一体となって2～30個の炭素原子を含む2価の有機基を表し、

5 X⁻はアニオン基を表す。]

で示される少なくとも1種の含窒素モノマーと、

(c) 1～25重量%の一般式：



10 [式中、R³¹、R³²、R³³およびR³⁴は、同じかまたは異なっており、水素原子、または1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表わす。]

で示されるピロリドンモノマーと、

(d) 1～5重量%のアニオン性官能基を有するモノマーを含んでなる含フッ素共重合体にある。

15

発明の詳細な説明

本発明の共重合体は、さらに、(e) 0～10重量%の、モノマー(a)、(b)、(c)および(d)以外の少なくとも1種のモノマーを含有していてよい。本発明の共重合体は、モノマー(a)、(b)、(c)および(d)、ならびに必要に応じてモノマー(e)から誘導された構成単位を有する。

20

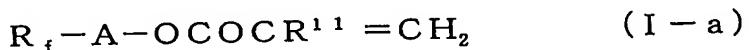
本明細書においては、アクリレートとメタクリレートを総称して、(メタ)ア

クリレートと記す。(メタ)アクリルアミド等の記載においても同様である。

R_f 基は、炭素数1～21のアルキル基における水素原子の2以上がフッ素原子に置換された基である。 R_f 基は、直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。 R_f 基の炭素数は、2～20が好ましく、特に4～16が好ましい。 R_f 基中のフッ素原子の割合は、 $(R_f\text{基中のフッ素原子数}) / (R_f\text{基に対応する同一炭素数のアルキル基中の水素原子数}) \times 100$ (%) で表現した場合、60%以上が好ましく、特に80%以上が好ましく、とりわけ実質的に100%であるのが好ましい。 R_f 基がパーフルオロアルキル基であることが特に好ましい。パーフルオロアルキル基は、アルキル基の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基である。

含フッ素モノマー(a)は、 R_f 基を有する(メタ)アクリレートである。 R_f 基を有する(メタ)アクリレートとは、(メタ)アクリレートのエステル残基中に R_f 基が存在する化合物である。 R_f 基を有する(メタ)アクリレートは1種であっても2種以上であってよい。

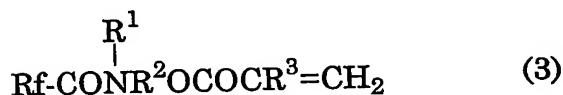
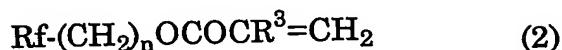
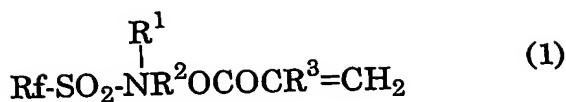
含フッ素モノマー(a)は、例えば、次の一般式で表されるフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートであってよい。



[式中、 R_f 、 R^{11} およびAは式(I)と同意義である。]

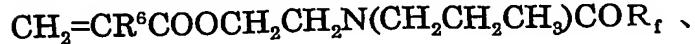
式(I)および(I-a)において、A基は、1～20個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、 $-\text{SO}_2\text{N}(R^{21})\text{R}^{22}-$ 基または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^{23})\text{CH}_2-$ 基(但し、 R^{21} は1～10個の炭素原子をもつアルキル基、 R^{22} は1～10個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、 R^{23} は水素原子または1～10個の炭素原子をもつアシル基である。)であってよい。

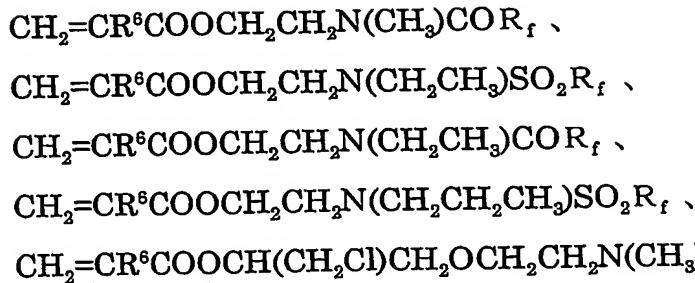
含フッ素モノマー(a)としては、例えば以下のものを例示できる。



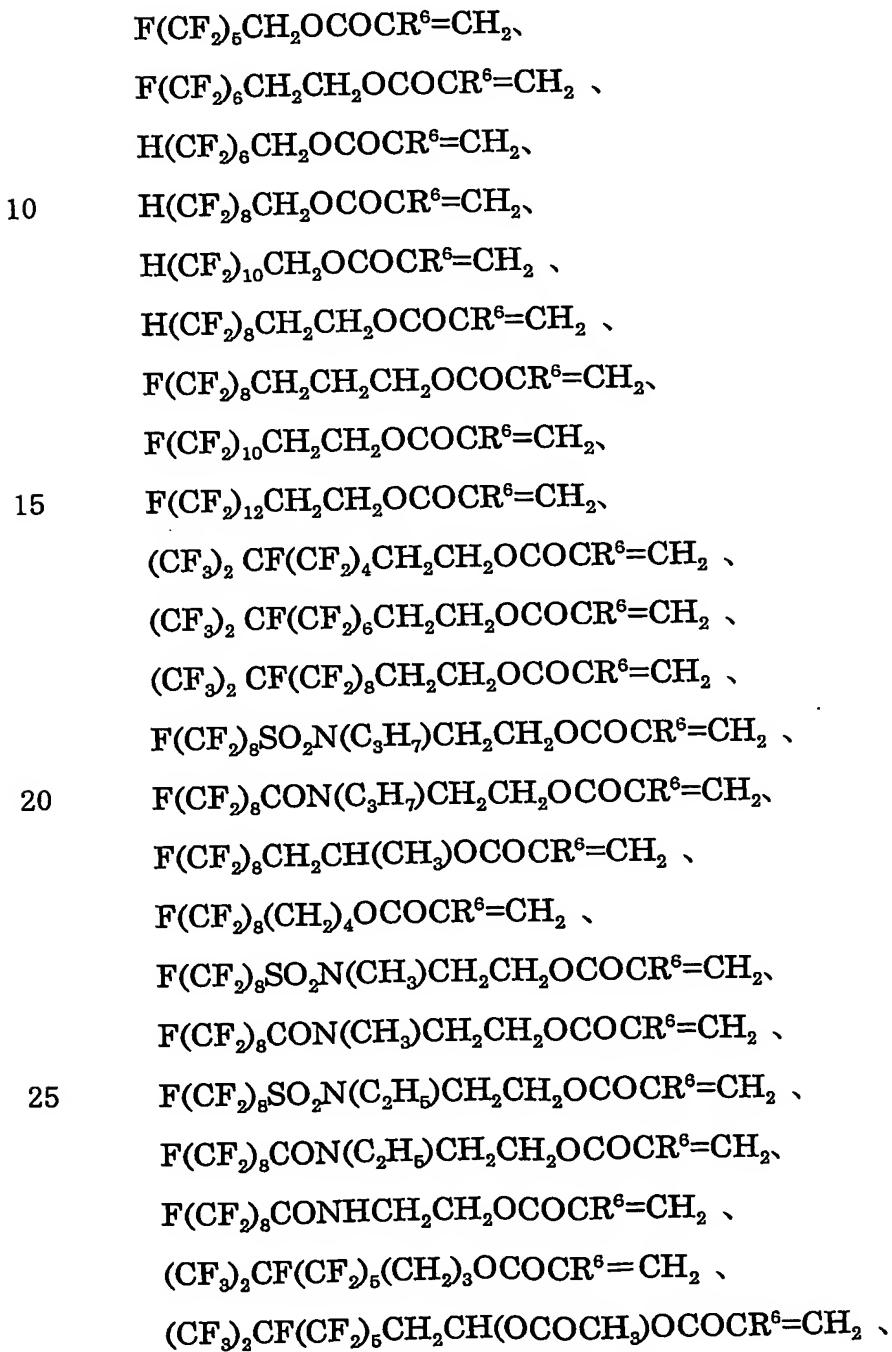
5 [式中、R_fは炭素数1～21のフルオロアルキル基、R¹は水素または炭素数1～10のアルキル基、R²は炭素数1～10のアルキレン基、R³は水素またはメチル基、Arは置換基を有することもあるアリーレン基、nは1～10の整数である。]

10 含フッ素モノマー(a)の具体例としては、下記化合物が挙げられる。なお、R⁶は水素原子またはメチル基を表す。





含フッ素モノマー (a) の詳細な具体例としては、下記化合物が挙げられる。



$(CF_3)_2CF(CF_2)_5CH_2CH(OH)CH_2OCOCR^6=CH_2$ 、
 $(CF_3)_2CF(CF_2)_7CH_2CH(OH)CH_2OCOCR^6=CH_2$ 、
 $F(CF_2)_9CH_2CH_2OCOCR^6=CH_2$ 、
 $F(CF_2)_9CONHCH_2CH_2OCOCR^6=CH_2$ 、
 $F(CF_2)_9SO_2N(CH_3)CH_2CH_2OCH_2CH(CH_2Cl)OCOCR^6=CH_2$ 。

5 [上記式中、 R^6 は水素原子またはメチル基を表す。]

10 含窒素モノマー (b) は、少なくとも 1 つの窒素原子 (特に、アミノ基) および 1 つの炭素一炭素二重結合を有する化合物である。含窒素モノマー (b) は、上記の一般式 (II) に示される窒素原子がカチオン化されていない化合物、または上記の一般式 (III) に示される窒素原子がカチオン化されている化合物である。式 (II) の含窒素モノマーは、カチオン性基を有しない (メタ) アクリレートである。式 (III) の含窒素モノマーは、カチオン性基を有する (メタ) アクリレートである。

15 式 (II) において、 R^{22} および R^{23} は、それぞれ独立にアルキル基であるか、 R^{22} および R^{23} が共同して 2 値有機基を形成してよい。アルキル基としては、メチル基またはエチル基が好ましい。

20 カチオン性基として第 4 アンモニウム塩基が存在していてよい。すなわち、式 (III) において、 R^{22} 、 R^{23} 、および R^{24} は、それぞれ独立にアルキル基であるか、 R^{22} および R^{23} が共同して 2 値有機基を形成しつつ R^{24} がアルキル基であってよい。アルキル基としては、メチル基またはエチル基が好ましい。

25 式 (II) および (III) において、 R^{22} および R^{23} が共同して 2 値有機基を形成した場合の 2 値有機基としては、炭素数 2 以上のポリメチレン基、該ポリメチレン基の水素原子の 1 個以上が置換された基、またはポリメチレン基の炭素一炭素結合間にエーテル性酸素原子が挿入された基が好ましい。ポリメチレン基の水素原子を置換する置換基としては、メチル基、エチル基、または *n*-プロピル基等のアルキル基が好ましい。 R^{22} および R^{23} は、それらの結合している窒素原子を合わせてモルホリノ、ピペリジノまたは 1-ピロリジニル基を形成してもよい。

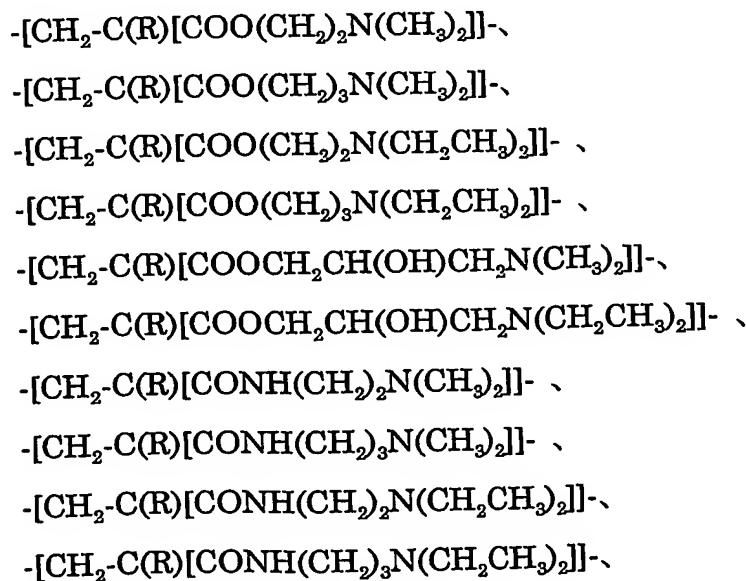
X⁻は対イオン (アニオン基) である。Xは、ハロゲン原子、または酸 (無機

酸または有機酸) から 1 つのカチオン性の水素原子の除いた後に残る基であってよい。X⁻の例は、塩素イオン (Cl⁻)、臭素イオン (Br⁻)、ヨウ素イオン (I⁻)、硫酸水素イオン (HSO₄⁻)、または酢酸イオン (CH₃COO⁻) である。

5 含窒素モノマー (b) の例は、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノプロピルメタクリレート、N-tert-ブチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノプロピルアクリレートまたはN-tert-ブチルアミノエチルアクリレートである。

10 含窒素モノマー (b) から誘導される重合体中の重合単位は、1種であっても2種以上であってもよい。該重合単位が2種以上である場合には、アルキル基部分または対イオンの異なる2種以上からなるのが好ましい。含窒素モノマー (b) を含ませることにより、加工剤を処理後に低温で短時間の乾燥を行っても高い耐水性および耐油性を紙に付与し、また、加工剤の安定性を向上させる効果も有する。

15 含窒素モノマー (b) から誘導されるカチオン性基を有しない繰り返し単位の例としては、以下が挙げられる。



25 含窒素モノマー (b) から誘導されるカチオン性基を有する重合単位の具体例

としては、以下が挙げられる。

- [CH₂-C(R)[COO(CH₂)₂N⁺(CH₃)₃ · X']]· -、
- [CH₂-C(R)[COO(CH₂)₃N⁺(CH₃)₃ · X']]· -、
- [CH₂-C(R)[COO(CH₂)₂N⁺(CH₂CH₃)₃ · X']]· -、
- 5 -[CH₂-C(R)[COO(CH₂)₃N⁺(CH₂CH₃)₃ · X']]· -、
- [CH₂-C(R)[COOCH₂CH(OH)CH₂N⁺(CH₃)₃ · X']]· -、
- [CH₂-C(R)[COOCH₂CH(OH)CH₂N⁺(CH₂CH₃)₃ · X']]· -、
- 10 -[CH₂-C(R)[CONH(CH₂)₂N⁺(CH₃)₃ · X']]· -、
- [CH₂-C(R)[CONH(CH₂)₃N⁺(CH₃)₃ · X']]· -、
- [CH₂-C(R)[CONH(CH₂)₂N⁺(CH₂CH₃)₃ · X']]· -、
- [CH₂-C(R)[CONH(CH₂)₃N⁺(CH₂CH₃)₃ · X']]· -、
- 15 -[CH₂-C(R)[COO(CH₂)₂N⁺H(CH₃)₂ · X']]· -、
- [CH₂-C(R)[COO(CH₂)₃N⁺H(CH₃)₂ · X']]· -、
- [CH₂-C(R)[COO(CH₂)₂N⁺H(CH₂CH₃)₂ · X']]· -、
- [CH₂-C(R)[CONH(CH₂)₂N⁺H(CH₃)₂ · X']]· -、
- 20 -[CH₂-C(R)[CONH(CH₂)₃N⁺H(CH₃)₂ · X']]· -、
- [CH₂-C(R)[CONH(CH₂)₂N⁺H(CH₂CH₃)₂ · X']]· -、
- [CH₂-C(R)[CONH(CH₂)₃N⁺H(CH₂CH₃)₂ · X']]· -。

ピロリドンモノマー (c) は、ピロリドン基および1つの炭素一炭素二重結合を有する化合物である。式 (IV) において、R³¹、R³²、R³³およびR³⁴は、水素原子またはメチル基であることが好ましい。ピロリドンモノマー (c) の例は、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-3-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-4-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-5-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-3,3-ジメチル-2-ピロリドンである。

25 アニオン性官能基を有するモノマー (d) は、アニオン性官能基および1つの炭素一炭素二重結合を有する化合物である。アニオン性官能基の例は、-C(=O)OH、-SO₃H、-SO₃Naである。モノマー (d) の例は、アクリル酸、メタクリル酸、ステレンスルホン酸ソーダ、イタコン酸、フマル酸である。本発明の共重合体は、モノマー (a)、(b)、(c) および (e) 以外の他

のモノマー (e) を含有してもよい。他のモノマー (e) としては、以下のものが挙げられる。エチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、フッ化ビニル、ハロゲン化ビニルスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ポリオキシアルキレンモノ (メタ) アクリレート、(メタ) アクリルアミド、ジアセトン (メタ) アクリルアミド、メチロール化 (メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、アルキルビニルエーテル、ハロゲン化アルキルビニルエーテル、アルキルビニルケトン、ブタジエン、イソプレン、クロロプロレン、グリシジル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、アジリジニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、イソシアネートエチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、短鎖アルキル (メタ) アクリレート、無水マレイン酸、ポリジメチルシロキサン基を有する (メタ) アクリレート、N-ビニルカルバゾール等。

モノマーの量は、共重合体の重量に対して、

モノマー (a) が 50~92 重量%、例えば 75~90 重量%、

モノマー (b) が 1~25 重量%、例えば 10~16 重量%、

モノマー (c) が 1~25 重量%、例えば 1~5 重量%、

モノマー (d) が 1~5 重量%、例えば 1~3 重量%、

モノマー (e) が 0~10 重量%、例えば 0~3 重量% であってよい。

本発明の共重合体の製造は、モノマー (a)、(b)、(c) および (d) ならびに必要に応じてモノマー (e) を液体媒体中、重合することによって行える。液体媒体は、水溶性有機溶媒であることが好ましい。液体媒体は、水溶性有機溶媒を含む混合物であってもよい。モノマーおよび液体媒体は、モノマーが液体媒体に溶解した溶液の形態であることが好ましい。重合は、溶液重合であることが好ましい。

本発明において、共重合を行った後に、無機または有機酸の水溶液を添加してモノマー (b) からの構成単位を中和するか；あるいはあらかじめ有機酸で中和された含窒素モノマー (a) を用いて共重合を行ってよい。含窒素モノマー (II) をあらかじめ酸で中和した後、モノマーを重合する場合には、有機酸水溶液による中和を要しない。

共重合後の重合体混合物は、必要に応じて、液体媒体（例えば、水、あるいは無機または有機酸の水溶液）を加えて、希釈してよい。

共重合を行うために使用される液体媒体である水溶性有機溶媒の非限定的な例として、ケトン類（例えば、アセトンまたはメチルエチルケトン）、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール）、エーテル類（例えば、エチレンギリコールやプロピレンギリコールのメチルまたはエチルエーテル、およびその酢酸エステル、テトラヒドロフラン、およびジオキサン）、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ブチロラクトン及びジメチルスルホキシドを挙げることができる。N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、またはN-メチル-2-ピロリドンとアセトンの混合物を溶媒として使用することが好ましい。溶液中の全モノマーの濃度は、20～70重量%、好ましくは40～60重量%の範囲をとることができる。

共重合は、少なくとも一種類の開始剤を、全モノマー重量に対して0.1～2.0%の割合で使用することで行ってよい。開始剤として、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化スクシニル、過ピバル酸tert-ブチルなどの過酸化物、または、例えば2,2-アゾビスイソブチロニトリル、4,4-アゾビス(4-シアノペンタン酸)、アゾジカーボンアミドなどのアゾ化合物を使用することができる。

共重合は、40°Cから反応混合物の沸点までの温度範囲で行うことができる。

希釈段階は、共重合体の有機溶液に、液体媒体、例えば、水、強いまたは中強度の無機あるいは有機酸水溶液を加えることによって行える。このような酸として、例えば塩酸、臭化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、酢酸、ギ酸、プロピオン酸、乳酸、を挙げることができるが、酢酸を使用することが好ましい。使用する水溶液の量とその酸の濃度は、一つは式(I I)のモノマーのアミン官能基を完全に中和するため、さらにもう一つは最終共重合体溶液の固形分含量を5～30重量%、好ましくは20～30重量%とするために、十分な量であることが好ましい。

アミン官能基を完全に塩化するためには、酸の量を、含窒素モノマー(b)に対して1～5酸当量、好ましくは2～3酸当量とすると好都合である。

共重合後に過酸化水素（例えば、過酸化水素水溶液）を添加してよい。使用される過酸化水素の量は、モノマーの総重量に対して0.1～10重量%、好ましくは0.3～3重量%である。過酸化水素を反応させる処理は、25～100°C、好ましくは70～85°Cで行う。

5 共重合体を有効成分とする処理剤は、基材、特に紙を処理するのに使用できる。紙は従来既知の抄造方法によって製造できる。抄造前のパルプスラリーに処理剤を添加する内添法、または抄造後の紙に処理剤を適用する外添法を用いることができる。

10 紙用処理剤が紙の表面に適用される場合に、紙用処理剤を、紙の重量に対するフッ素原子の割合が、0.02～0.5重量%、特に0.05～0.2重量%になるような量で使用することが好ましい。紙用処理剤が紙の内部を含む紙全体に適用される場合に、紙用処理剤を、パルプ重量に対するフッ素原子の割合が0.05～1.0重量%、特に0.2～0.4重量%になるような量で使用することが好ましい。

15 このように処理された基材は、室温または高温での簡単な乾燥後に、任意に、基材の性質に依存して200°Cまでの温度範囲をとり得る熱処理を伴うことで、優れた疎油性および疎水性を示す。

20 本発明において処理される基材は、石膏ボード原紙、コート原紙、中質紙、一般ライナー及び中芯、中性純白ロール紙、中性ライナー、防錆ライナー及び金属合紙、クラフト紙などである。基材としては、中性印刷筆記用紙、中性コート原紙、中性PPC用紙、中性感熱用紙、中性感圧原紙、中性インクジェット用紙及び中性情報用紙も挙げられる。さらに、モールドを使用して成型するモールド紙、特にモールド容器も挙げられる。パルプモールド容器は、例えば、特開平9-183429号公報に記載の方法によって製造することができる。

25 紙を形成するパルプ原料としては、クラフトパルプあるいはサルファイトパルプ等の晒あるいは未晒化学パルプ、碎木パルプ、機械パルプあるいはサーモメカニカルパルプ等の晒あるいは未晒高収率パルプ、新聞古紙、雑誌古紙、段ボール古紙あるいは脱墨古紙等の古紙パルプのいずれも使用することができる。また、上記パルプ原料と石綿、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリオレフィ

ン、ポリビニルアルコール等の合成繊維との混合物も使用することができる。

紙にサイズ剤を加えて、紙の耐水性を向上させることができる。サイズ剤の例は、カチオン性サイズ剤、アニオン性サイズ剤、ロジン系サイズ剤（例えば、酸性ロジン系サイズ剤、中性ロジン系サイズ剤）である。ステレンーアクリル酸系共重合体、アルキルケテンダイマーが好ましい。サイズ剤の量は、パルプに対して0.01～5重量%であつてよい。

紙中には必要に応じて、通常使用される程度の製紙用薬品として、澱粉、上記のほかの各種変性澱粉、カルボキシメチルセルロース、ポリアミドポリアミンーエピクロルヒドリン樹脂等の紙力増強剤、歩留り向上剤、染料、蛍光染料、スライムコントロール剤、消泡剤等の紙の製造で使用される添加剤を使用することができる。

必要により、サイズプレス、ゲートロールコーティング、ビルプレードコーティング、キャレンダー等で、薬品（例えば、澱粉、ポリビニルアルコール、染料、コーティングカラー、防滑剤等）を紙に塗布することができる。

15

発明の好ましい形態

以下に、実施例を示し、本発明を具体的に説明する。実施例は、本発明を説明するためのものであり、本発明を限定するものではない。「部」および「%」は、特記しなければ、「重量部」および「重量%」である。

20

以下において使用した試験方法は次のとおりである。

粘度

溶液の粘度は、液温を25°Cに調節し、回転式粘度計で測定した。

耐油性

耐油性は、TAPPI UM-557に従って測定した。表1に示す試験油1滴を紙の上におき、15秒後に油の浸透状態を観察する。浸透を示さない試験油が与える耐油度の最高点を耐油性とする。

25

表1

耐油度	ひまし油	トルエン	ヘプタン
1	100	0	0
2	90	5	5
3	80	10	10
4	70	15	15
5	60	20	20
6	50	25	25
7	40	30	30
8	30	35	35
9	20	40	40
10	10	45	45
11	0	50	50
12	0	45	55

サイズ度

5 サイズ度は、JIS P-8122に従って測定した。

紙から縦50mm×横50mmの測定紙用紙片を切り取り、水平面に置いて
辺が上方に来るよう、紙片の4辺について辺から約1cmの内側の線で折り、
4隅が内側にくるよう、隅とそこで交わる二つの辺のそれぞれの約1cmの内
側の線の交点とを結ぶ線で折って、上方が空いた箱を作成した。この箱を、シャ
ーレに入れた20±1°Cの2%ロダン酸アンモニウム水溶液上に浮かべると同
時に、同じ温度の1%塩化第2銅の溶液をピペットで一滴落としてから3個の赤
色斑点が現れるまでの時間を測定し、その秒数をサイズ度とした。

耐熱油性および耐熱塩水性

耐熱油性または耐熱塩水性は中国鉄道部の検査項目に基づく次のような方法に

て測定した。パルプモールド容器に、80°Cのサラダ油または80°Cの食塩水（濃度10wt%）を注ぎ、30分間80°Cに保持する。30分後にサラダ油または食塩水の容器からの滲み出しの程度を次の判定基準にて判定する。

○：滲み漏れともなし。

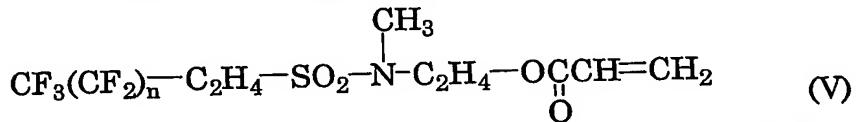
5 ○'：わずかに滲みが見られる。

△：滲み出しはあるが、漏れはない。

×：容器より漏れがある。

合成例1

10 90部のN-メチル-2-ピロリドン（NMP）と、13部のジメチルアミノエチルメタクリレートと、11部の酢酸と、10部のN-ビニル-2-ピロリドンと、3部のアクリル酸と80部の含フッ素アクリレート：



（nが5、7、9、11および13である化合物の重量比1/63/25/9/2の混合物）

15 と、1部の4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)とを、搅拌装置、温度計、還流冷却器、滴下漏斗、窒素流入口および加熱装置を備えた容積500部の反応器に投入した。

20 この混合物を、85°Cの窒素雰囲気下で6時間加熱し、次に195部の水、および1.4部の35重量%過酸化水素を含む水溶液を70°Cで、20分にわたって滴下した。次にこの反応混合物を室温まで冷却した。これより400部の透明琥珀色溶液（S1）が得られ、この溶液の固形分濃度は25%であった。

合成例2

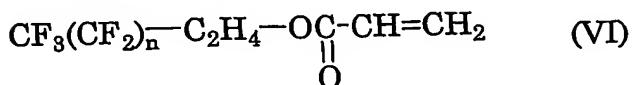
25 合成例1における13部のジメチルアミノエチルメタクリレートを13部のN-tert-ブチルアミノエチルメタクリレートに代える以外は合成例1と同じ操作を繰り返した。400部の透明琥珀色溶液（S2）が得られ、この溶液の固形分濃度は25%であった。

合成例3

90部のNMPと、15部のジメチルアミノエチルメタクリレートと、11部

の酢酸と、6部のN-ビニル-2-ピロリドンと、2部のメタクリル酸と

80部の含フッ素アクリレート：



(nが7および9である化合物の重量比85/15の混合物)

5 と、0.8部の4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)とを、攪拌装置、温度計、還流冷却器、滴下漏斗、窒素流入口および加熱装置を備えた容積500部の反応器に投入した。

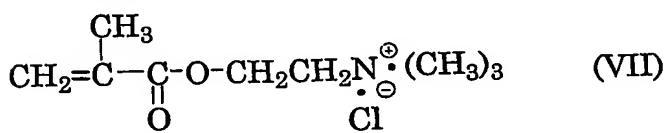
10 この混合物を、75°Cの窒素雰囲気下で3時間加熱し、その後0.4部の4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)を投入しさらに3時間反応を続けた。次に195部の水、および1.4部の3.5重量%過酸化水素を含む水溶液を70°Cで、20分にわたって滴下した。次にこの反応混合物を室温まで冷却した。これより400部の透明琥珀色溶液(S3)が得られ、この溶液の固形分濃度は24.5%であった。

合成例4

15 3部のアクリル酸を1部のスチレンスルホン酸ソーダに代える以外は合成例2と同じ操作を繰り返した。395部の透明琥珀色溶液(S4)が得られ、この溶液の固形分濃度は25.7%であった。

合成例5

90部のNMPと、15部のジメチルアミノエチルメタクリート4級化物：



20

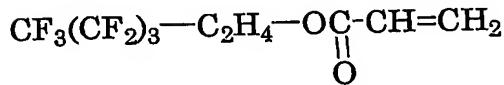
と、10部のN-ビニル-2-ピロリドンと、2部のメタクリル酸と80部の合成例1で用いた含フッ素アクリレート(nが5、7、9、11および13である化合物の重量比1/63/25/9/2の混合物)とを、攪拌装置、温度計、還流冷却器、滴下漏斗、窒素流入口および加熱装置を備えた容積500部の反応器に投入した。

25

この混合物を、85°Cの窒素雰囲気下で3時間加熱し、その後0.4部の4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)を投入しさらに3時間反応を続けた。次に145部の水、および12部の酢酸を含む水溶液を70°Cで、20分にわたって滴下した。次に50部の水、および1.4部の35重量%過酸化水素を含む水溶液を70°Cで、20分にわたって滴下し、40分間攪拌した後この反応混合物を室温まで冷却した。400部の透明琥珀色溶液(S5)が得られ、この溶液の固形分濃度は24.5%であった。

合成例6

90部のNMPと、15部のジメチルアミノエチルメタクリレートと、11部の酢酸と、6部のN-ビニル-2-ピロリドンと、2部のメタクリル酸と、80部の含フッ素アクリレート：



と、0.8部の4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)とを、攪拌装置、温度計、還流冷却器、滴下漏斗、窒素流入口および加熱装置を備えた容積500部の反応器に投入した。

この混合物を、75°Cの窒素雰囲気下で3時間加熱し、その後0.4部の4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)を投入しさらに3時間反応を続けた。次に195部の水、および1.4部の35重量%過酸化水素を含む水溶液を70°Cで、20分にわたって滴下した。次にこの反応混合物を室温まで冷却した。これより400部の透明琥珀色溶液(S6)が得られ、この溶液の固形分濃度は24.5%であった。

比較合成例1

合成例1の3部のアクリル酸を3部のN-ビニル-2-ピロリドンに代える以外は実施例1と同じ操作を繰り返した。得られた溶液(T1)の固形分濃度は24.0%であった。

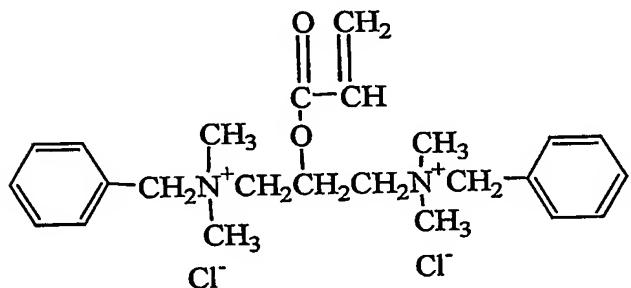
比較合成例2

合成例3の2部のメタクリル酸を2部のN-ビニル-2-ピロリドンに代える

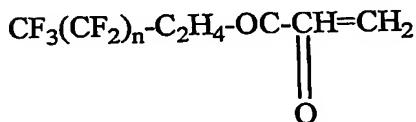
以外は実施例3と同じ操作を繰り返した。得られた溶液(T2)の固体分濃度は24.0%であった。

比較合成例3

383部の純水と、140部のアセトンと3.75部のトリメチルオレイルアノニウム塩酸塩と、3.43部のHLBが15であるポリオキシエチレンアルキルフェノールと、43.2部のメトキシエチルアクリレートと、12部のN-メチロールアクリルアミドと、12.8部の下記式のモノマーの75%水溶液：



10 と、176.9部の含フッ素アクリレート：

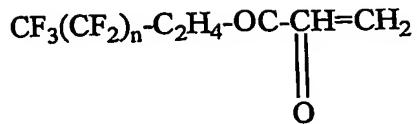


(n=5, 7, 9, 11, 13の混合物であり、それぞれの平均重量比は1/63/24/9/3である)

15 と、0.48部のドデシルメルカプタンを攪拌装置、温度計、還流冷却器、滴下漏斗、窒素流入口および加熱装置を備えた容積1000部の反応器に投入した。この混合物を、窒素置換後70°Cに加熱し、その後8部の水に溶解した1.2部のN、N'-アゾビスアミジノプロパン塩酸塩を投入し2時間反応を続けた。90°Cで蒸留しアセトンを除去し、固体分濃度が36%のエマルションを得た。これに蒸留水を加え、固体分25% (T3)とした。

比較合成例4

20 40部のメチルイソブチルケトン、2部のMEK、27部のアセトン、16部のジメチルアミノエチルメタクリレート、8.8部の酢酸ビニル、1.2部のメタクリル酸と、81.4部の含フッ素アクリレート：



(n=5, 7, 9, 11, 13の混合物であり、それぞれの平均重量比は1/63/24/9/3である)を攪拌装置、温度計、還流冷却器、滴下漏斗、窒素流入口および加熱装置を備えた容積600部の反応器に投入した。この混合物を、
5 窒素置換後70°Cに加熱し、その後8部の水に溶解した0.4部の4、4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)を投入し4時間反応を続けた。次に290部の水、8部の酢酸および2.5部の35%の過酸化水素からなる水溶液を70°Cで20分間にわたって滴下した。この混合物を窒素気流下で70°Cで40分間攪拌した。次にこの溶液を減圧下で蒸留して固体分25%の溶液(T4)を得た。

10

合成例1～5および比較合成例1～2で得られた溶液の粘度の測定結果を表2に示す。

表2

溶液	S1	S2	S3	S4	S5	T1	T2
粘度(cps)	650	700	400	250	500	2200	1800

実施例1

15 広葉樹漂白クラフトパルプの1%水分散1000gをかき混ぜながら、固体分濃度1%のスチレンーアクリル酸系共重合体系サイズ剤(日本PMC(株)製AS-233)8gを少しづつ添加した。攪拌を2分間続け、ついで合成例1で得られたS1を固体分濃度1%に希釀したものを2.4gを少しづつ添加、2分間攪拌した。得られたパルプスラリーをパルプモールド製造機にて、円形の平底トレーに成形した。
20 乾燥は180°Cで30秒間とした。紙トレーの直径は16cmであり、深さは3cm、厚み0.6mmであった。この紙トレーの耐油性と耐熱油性と耐熱塩水性を評価した。結果を表3に示す。

実施例2

25 紙トレーの強度を高めるため、実施例1の工程において、最初にパルプスラリーに固体分濃度1%のポリアミドポリアミン-エピクロロヒドリン反応物(日本PMC(株)製WS-570)4gを少しづつ添加した。その後は実施例1と同様の操

作を行った。得られた紙トレーの耐油性と耐熱油性と耐熱塩水性を評価した。結果を表3に示す。

比較例1

実施例2のS1に代えてT1を用いた。得られた紙トレーの耐油性と耐熱油性と耐熱塩水性を評価した。結果を表3に示す。

5

表3

例	溶液	WS-570	耐油性 (TAPPI法)	耐熱油性	耐熱塩水性
実施例1	S1	なし	8	○	○'
実施例2	S1	4g	8	○'	○'
比較例1	T1	4g	6	△	○'

実施例3～10

表4に示す溶液を同一固形分濃度で使用する以外は実施例1(WS-570不使用)または実施例2(WS-570使用)と同様の手順を繰り返し、紙トレーを得た。

10

耐油性と耐熱油性と耐熱塩水性の結果を表4に示す。

比較例2～4

実施例2のS1に代えてT2(比較例2)、T3(比較例3)およびT4(比較例4)を用いた。得られた紙トレーの耐油性と耐熱油性と耐熱塩水性を評価した。結果を表4に示す。

15

表4

例	溶液	WS-570	耐油性 (TAPPI法)	耐熱油性	耐熱塩水性
実施例3	S2	なし	8	○'	○'
実施例4	S2	4g	8	○'	○'
実施例5	S3	なし	9	○	○
実施例6	S3	4g	9	○	○
実施例7	S4	なし	9	○	○
実施例8	S4	4g	9	○	○
実施例9	S5	なし	9	○	○
実施例10	S5	4g	8	○	○
比較例2	T2	4g	6	△	○'
比較例3	T3	4g	6	△	○'
比較例4	T4	4g	6	△	○'

実施例 1 1

広葉樹漂白クラフトパルプの1%水分散500gをかき混ぜながら、ついで合成例3で得られたS1の固形分1%溶液1.2gを少しづつ添加、2分間攪拌した。このパルプスラリーをJIS P8209記載の標準手すき機を用いて抄紙した。湿紙をろ紙の間に挟んで3.5kg/cm²の圧力でプレスし、充分水を吸い取ってから、ドラム式ドライヤーで乾燥（100°C × 2分間）して耐油紙を得た。坪料は80g/m²であった。この耐油紙の耐油性とサイズ度を評価した。結果を表5に示す。

実施例 1 2

広葉樹漂白クラフトパルプの1%水分散500gをかき混ぜながら、固形分濃度1%のポリアミドポリアミン-エピクロルヒドリン反応物（日本PMC（株）製WS-570）を2gを少しづつ添加した。攪拌を2分間続け、ついで合成例3で得られたS1の固形分1%溶液1.2gを少しづつ添加、2分間攪拌した。このパルプスラリーをJIS P8209記載の標準手すき機を用いて抄紙した。湿紙をろ紙の間に挟んで3.5kg/cm²の圧力でプレスし、充分水を吸い取ってから、ドラム式ドライヤーで乾燥（100°C × 2分間）して耐油紙を得た。坪料は80g/m²であった。この耐油紙の耐油性とサイズ度を評価した。結果を表5に示す。

実施例 1 3

実施例1 1のS1に代えて、合成例6で得られたS6を用いた。得られた紙の耐油性とサイズ性を評価した。結果を表5に示す。

実施例 1 4

実施例1 2のS1に代えて、合成例6で得られたS6を用いた。得られた紙の耐油性とサイズ性を評価した。結果を表5に示す。

比較例 5

実施例1 1のS1に代えてT2を用いた。得られた紙の耐油性とサイズ性を評価した。結果を表5に示す。

比較例 6

実施例1 2のS1に代えてT2を用いた。得られた紙の耐油性とサイズ性を評価した。結果を表5に示す。

比較例 7

実施例11のS1に代えてT3を用いた。得られた紙の耐油性とサイズ性を評価した。結果を表5に示す。

比較例8

実施例12のS1に代えてT3を用いた。得られた紙の耐油性とサイズ性を評価した。結果を表5に示す。

比較例9

実施例11のS1に代えてT4を用いた。得られた紙の耐油性とサイズ性を評価した。結果を表5に示す。

比較例10

実施例12のS1に代えてT4を用いた。得られた紙の耐油性とサイズ性を評価した。結果を表5に示す。

表5

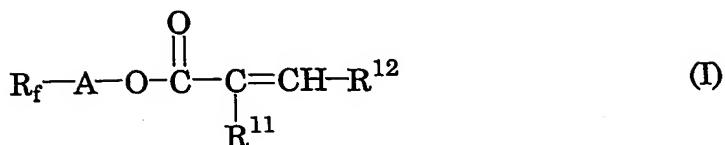
例	溶液	WS-570	耐油性 (TAPPI法)	サイズ度 (秒)
実施例11	S1	なし	8	18
実施例12	S1	4g	8	16
実施例13	S6	なし	8	22
実施例14	S6	4g	8	18
比較例5	T2	なし	8	16
比較例6	T2	4g	5	6
比較例7	T3	なし	7	18
比較例8	T3	4g	5	18
比較例9	T4	なし	8	18
比較例10	T4	4g	5	18

15 発明の効果

本発明の処理剤は、サイズ剤および紙力増強剤が共存する場合にも、良好な耐水性および耐油性を示す。

請求の範囲

1. (a) 50~92重量%の一般式:



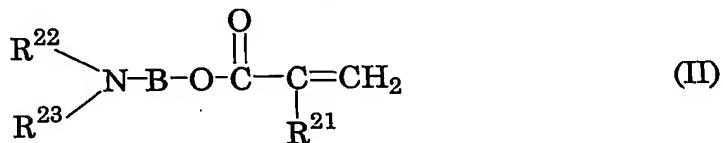
[式中、 R_f は、1~21個の炭素原子、好ましくは4~16個の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖のフルオロアルキル基を表し、

5 A は、 A 基の隣の酸素原子と結合する炭素原子を有しており、必要に応じて少なくとも1つの酸素、硫黄および/または窒素原子を含むことができる二価の有機基を表し、

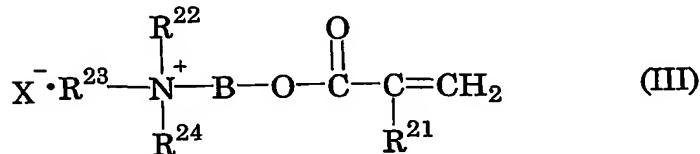
10 R^{11} および R^{12} のうち一つは水素原子、他方は水素原子または1~4個の炭素原子を含むアルキル基を表す。]

で示される少なくとも1種の含フッ素モノマーと、

(b) 1~25重量%の一般式:



および/または



[式中、 B は、1~4個の炭素原子を含む直鎖または分岐アルキレン基を表し、

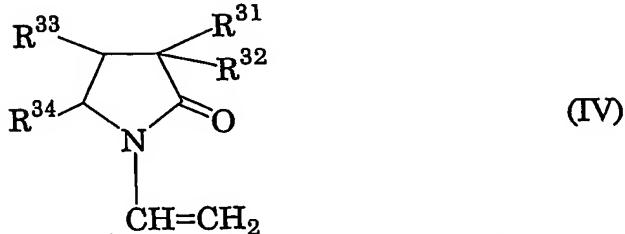
15 R^{21} は、水素原子または1~4個の炭素原子を含むアルキル基を表し、

R^{22} 、 R^{23} および R^{24} は、同じかまたは異なっており、水素原子、1~18個の炭素原子を含む直鎖または分岐アルキル基、またはヒドロキシエチル基またはベンジル基であるか、または R^{22} および R^{23} は、一体となって2~30個の炭素原子を含む2価の有機基を表し、

20 X^- はアニオン基を表す。]

で示される少なくとも1種の含窒素モノマーと、

(c) 1～25重量%の一般式：



[式中、R³¹、R³²、R³³およびR³⁴は、同じかまたは異なっており、水素原子、または1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表わす。]

で示されるピロリドンモノマーと、

5 (d) 1～5重量%のアニオン性官能基を有するモノマー
を含んでなる含フッ素共重合体。

2. さらに、(e) 0～10重量%の、モノマー(a)、(b)、(c) および(d) 以外のモノマーをも含有する請求項1に記載の共重合体。

10 3. 含フッ素モノマー(a)が、一般式(I)においてR_fが、4～16個の炭素原子を含むパーフルオロアルキル基を表す少なくとも1種の含フッ素モノマーである請求項1に記載の共重合体。

15 4. 含窒素モノマー(b)が、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノプロピルメタクリレート、N-tert-ブチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノプロピルアクリレート、N-tert-ブチルアミノエチルアクリレートまたはこれらの混合物である請求項1に記載の共重合体。

20 5. ピロリドンモノマー(c)が、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-3-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-4-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-5-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-3,3-ジメチル-2-ピロリドンまたはこれらの混合物である請求項1に記載の共重合体。

25 6. アニオン官能基含有モノマー(d)がアクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸ソーダ、イタコン酸、フマル酸またはこれらの混合物である請求項1に記載の共重合体。

7. 含フッ素モノマー (a) が、一般式 (I) において R_f が 4~16 個の炭素原子を含むパーカルオロアルキル基を表す少なくとも 1 種の含フッ素モノマーであり、含窒素モノマー (b) が、ジメチルアミノエチルメタクリレートであり、ピロリドンモノマー (c) が N-ビニルピロリドンであり、アニオン官能基含有モノマー (d) がメタクリル酸である請求項 1 に記載の共重合体。

8. 含フッ素モノマー (a) が $F(CF_2)_8CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ または $F(CF_2)_{10}CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ またはこれらの混合物であり、含窒素モノマー (b) が、ジメチルアミノエチルメタクリレートであり、ピロリドンモノマー (c) が N-ビニルピロリドンであり、アニオン官能基含有モノマー (d) がメタクリル酸である請求項 1 に記載の共重合体。

9. 含フッ素モノマー (a) が $F(CF_2)_8CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ と $F(CF_2)_{10}CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ との混合物であり、含窒素モノマー (b) がジメチルアミノエチルメタクリレート、ピロリドンモノマー (c) が N-ビニルピロリドン、アニオン官能基含有モノマー (d) がメタクリル酸であり、これらの重量比が、66:14:15:3:2 である請求項 1 に記載の共重合体。

10. 固形基材、特に紙および厚紙の疎油性および疎水性処理において、請求項 1~9 のいずれかに記載の共重合体を使用する方法。

11. 請求項 1~9 のいずれかに記載の共重合体を含んでなる紙用処理剤。

12. 紙用処理剤が紙の表面に適用されるものであり、紙用処理剤を、紙の重量に対するフッ素原子の割合が 0.05~0.2 重量%になるような量で使用する請求項 11 に記載の紙用処理剤。

13. 紙用処理剤が紙の内部を含む紙全体に適用されるものであり、紙用処理剤を、パルプ重量に対するフッ素原子の割合が 0.2~0.4 重量%になるような量で使用する請求項 11 に記載の紙用処理剤。

14. 請求項 11~13 のいずれかに記載の紙用処理剤で処理された加工紙。

15. モノマー (a)、(b)、(c) および (d) の共重合を水溶性有機溶媒または水溶性有機溶媒混合物の溶液中で行い、次いで必要に応じて無機または有機酸水溶液により希釈することを特徴とする、請求項 1 に記載の共重合体の製造方法。

16. 含窒素モノマーをあらかじめ酸で中和した後、モノマーを重合することを特徴とする、請求項1に記載の共重合体の製造方法。

17. 重合後に過酸化水素水溶液による処理を行う請求項15または16に記載の方法。

5 18. 過酸化水素の量がモノマーの全重量に対して0.1～10%、好ましくは0.3～3%である請求項15～17のいずれかに記載の方法。

19. 共重合を行うための溶媒が、N-メチル-2-ピロリドンである請求項15～18のいずれかに記載の方法。

10 20. 共重合を行うための溶媒が、アセトン、アセトニトリル、メタノールまたはこれらの混合物である請求項15～18のいずれかに記載の方法。

21. 有機酸水溶液における酸が酢酸である請求項15に記載の方法。

22. モノマー(a)、(b)、(c)および(d)の共重合をアセトン、アセトニトリル、メタノールまたはこれらの混合物中で行い、次いで必要に応じて無機または有機酸水溶液により希釈し、その後有機溶媒を蒸留により留去することを特徴とする、請求項1に記載の共重合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07464

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F220/22, D21H19/20, D21H21/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F220/22-220/38, D21H19/20, D21H21/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 56-131612 A (PCUK Produits Chimiques Ugine Kuhlmann), 15 October, 1981 (15.10.81), Full text & EP 34527 A1 & US 4366299 A	1-22

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 July, 2003 (17.07.03)Date of mailing of the international search report
05 August, 2003 (05.08.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' C08F220/22, D21H19/20, D21H21/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' C08F220/22-220/38, D21H19/20, D21H21/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 56-131612 A (プック・プロデュイ・シミク・ ユジーヌ・クールマン) 1981.10.15, 全文 & EP 34527 A1 & US 4366299 A	1-22

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「I」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.07.03

国際調査報告の発送日

05.08.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

關 政立

4 J 8619

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3455